

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3694.1—2014

进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第1部分：化妆品 液相色谱-串联质谱法

Determination of perfluorinated alkyl compounds in industrial products for
import and export—Part 1: Cosmetics—LC-MS/MS method

2014-01-13 发布

2014-08-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局

前 言

SN/T 3694《进出口工业品中全氟烷基化合物测定》共分为 14 部分：

- 第 1 部分：化妆品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 2 部分：灭火剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 3 部分：润滑剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 4 部分：石蜡 液相色谱-串联质谱法；
- 第 5 部分：洗涤剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 6 部分：油墨 液相色谱-串联质谱法；
- 第 7 部分：油漆和涂料 液相色谱-串联质谱法；
- 第 8 部分：电子电气产品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 9 部分：纺织品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 10 部分：胶粘剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 11 部分：皮革 液相色谱-串联质谱法；
- 第 12 部分：上光剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 13 部分：食品接触材料 液相色谱-串联质谱法；
- 第 14 部分：塑料制品 液相色谱-串联质谱法。

本部分是 SN/T 3694 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国吉林出入境检验检疫局、中华人民共和国浙江出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：刘和平、蒋沁婷、吴剑、陈笑梅、卢利军、刘海山、丁旭、黄超群。

进出口工业品中全氟烷基化合物测定

第1部分:化妆品 液相色谱-串联质谱法

1 范围

SN/T 3694 的本部分规定了化妆品中全氟烷基化合物的液相色谱-串联质谱测定方法。

本部分适用于化妆品中全氟己酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一酸、全氟十二酸、全氟丁烷磺酸、全氟己烷磺酸、全氟辛烷磺酸、全氟癸烷磺酸的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

液体状样品采用甲醇作溶剂超声提取,粉状、乳状样品采用快速溶剂萃取仪(ASE)提取。提取液经混合型弱阴离子交换固相萃取柱净化后,用液相色谱-串联质谱仪测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为色谱纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇。

4.2 甲酸(含量为 50%,体积比)。

4.3 氨水(含量为 25%,体积比):优级纯。

4.4 醋酸钠:优级纯。

4.5 0.1%甲酸溶液(体积比):取 0.2 mL 甲酸(4.2),用水稀释并定容至 100 mL。

4.6 甲醇-0.1%甲酸溶液(7+3,体积比):量取 70 mL 甲醇(4.1),30 mL 的 0.1%甲酸溶液(4.5)。

4.7 2%甲酸溶液(体积比):取 4 mL 甲酸(4.2),用水稀释并定容至 100 mL。

4.8 0.1%氨水甲醇溶液(体积比):取 0.4 mL 氨水(4.3),用甲醇(4.1)稀释并定容至 100 mL。

4.9 25 mmol/L 醋酸钠溶液:取 2.05 g 醋酸钠(4.4),用水溶解并定容至 1 000 mL。

4.10 全氟己酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一酸、全氟十二酸、全氟丁烷磺酸钠、全氟己烷磺酸钠、全氟辛烷磺酸钠、全氟癸烷磺酸钠等标准物质:纯度均 $\geq 98\%$ 。标准物质详细信息见表 A.1。

4.11 标准储备溶液:准确称取标准物质(精确至 0.1 mg,以全氟化合物酸根计),用甲醇溶解后定量转移至 100 mL 容量瓶中,甲醇定容,摇匀,分别配制成标准储备溶液。

4.12 标准工作溶液:根据需要用空白基质液稀释配制适当浓度的标准工作溶液,现用现配。

4.13 混合型弱阴离子交换固相萃取柱:Oasis WAX 3 mL,60 mg 或相当者。使用前依次用 3 mL 0.1%氨水甲醇溶液(4.8),3 mL 水预处理。

4.14 硅藻土:80 目~120 目。

4.15 微孔滤膜:有机系,0.22 μm ,使用前用甲醇超声处理。

5 仪器与设备

- 5.1 液相色谱-串联质谱仪:配备电喷雾离子源(ESI)。
- 5.2 快速溶剂萃取仪。
- 5.3 超声波发生器(功率 ≥ 200 W)。
- 5.4 天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g。
- 5.5 高速离心机:10 000 r/min。
- 5.6 涡旋混合器。
- 5.7 聚丙烯离心管:50 mL。
- 5.8 氮吹仪。

6 测定步骤

6.1 提取

6.1.1 粉状、乳状样品

称取 1 g 试样(精确到 0.01 g),加入约 5 g 硅藻土,混均。放入洁净的萃取池中,池内样品的上下两层均用专用滤膜保护,轻轻压实至池底部,参照附录 B 规定的条件进行提取。

提取完毕后,将提取液转移至 250 mL 浓缩瓶中,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中旋转蒸发,浓缩。用甲醇定容至 10 mL,取 1 mL 溶液于聚丙烯离心管中,用水稀释至 20 mL,用 2% 甲酸(4.7)调节 pH 值至 4~5,待净化。

6.1.2 液态状样品

称取 1 g 试样(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 甲醇,用振荡器振荡提取 30 min,再超声提取 20 min。置离心机中,以 10 000 r/min 离心 10 min。吸取上清液于 250 mL 浓缩瓶中。重复上述提取步骤,合并提取液,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中旋转蒸发,浓缩。用甲醇定容至 10 mL,取 1 mL 溶液于聚丙烯离心管中,用水稀释至 20 mL,用 2% 甲酸(4.7)调节 pH 值至 4~5,待净化。

6.2 净化

将上述样液转移至混合型弱阴离子交换固相萃取柱(4.13)中,依次用 5 mL 的 25 mmol/L 醋酸钠溶液(4.9)和 5 mL 甲醇淋洗,弃去淋洗液。再用 3 mL 的 0.1% 氨水甲醇溶液(4.8)洗脱,收集洗脱液。洗脱液经氮吹至近干后,用甲醇-0.1% 甲酸溶液(4.6)定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜,滤液供 LC-MS/MS 测定。

6.3 测定

6.3.1 液相色谱条件

液相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:Waters C_{18} , 2.1 mm \times 150 mm; 3.5 μm , 或相当者;
- b) 柱温:室温;
- c) 流速:0.20 mL/min;
- d) 进样量:10 μL ;

e) 流动相及梯度洗脱条件参见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 min	甲醇 %	0.1%甲酸溶液 %
0.0	70.0	30.0
4.5	73.0	27.0
5.0	85.0	15.0
6.0	85.0	15.0
6.1	93.0	7.0
14.0	100.0	0.0
14.1	70.0	30.0
20.0	70.0	30.0

6.3.2 质谱条件

质谱参考条件如下：

- a) 电离方式:电喷雾电离(ESI);
- b) 扫描方式:负离子扫描;
- c) 检测方式:多反应监测(MRM);
- d) 电喷雾电压:−4 500 V;
- e) 气帘气(CUR):45 psi(0.31 MPa);
- f) 雾化气(GS1):35 Psi(0.24 MPa);
- g) 辅助气(GS2):40 Psi(0.28 MPa);
- h) 碰撞气(CAD):6.0 Psi(0.15 MPa);
- i) 离子源温度(TEM):550.0 °C;
- j) 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量参见表 2。

表 2 目标化合物的监测离子对、去簇电压和碰撞能量

化合物名称	母离子 m/z	子离子 m/z	去簇电压 V	碰撞能量 V
全氟己酸	313.2	119.1	−31	−32
		268.9*	−40	−13
全氟辛酸	412.9	169.3	−33	−26
		369.1*	−34	−15
全氟壬酸	462.8	218.9	−37	−26
		419.2*	−36	−18

非商业性声明:所提供参数是在安捷伦 1100 液相色谱串联 API4000 质谱仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号的仪器。

表 2 (续)

化合物名称	母离子 m/z	子离子 m/z	去簇电压 V	碰撞能量 V
全氟癸酸	512.7	269.0	-36	-24
		469.1*	-39	-15
全氟十一酸	562.7	268.9	-40	-29
		519.4*	-39	-17
全氟十二酸	612.8	268.8	-41	-29
		568.9	-44	-17
全氟丁烷磺酸	298.9	80.0*	-60	-49
		99.0	-61	-42
全氟己烷磺酸	399.2	80.0*	-80	-50
		98.9	-80	-53
全氟辛烷磺酸	498.9	80.0*	-90	-43
		98.8	-90	-42
全氟癸烷磺酸	598.9	80.1*	-100	-60
		98.9	-100	-51

注：带“*”为定量离子。

6.3.3 液相色谱-串联质谱检测及确证

根据样液中被测组分含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液,标准工作溶液和待测样液中 10 种全氟烷基化合物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液与样液等体积参插进样测定。对于高浓度样品须适当进行系列稀释。

6.3.4 定性测定

标准溶液及样液均按 6.3.1 和 6.3.2 规定的条件进行测定,如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现,则对其进行确证。如经确证分析被测组分质量色谱峰保留时间与标准物质相一致,所选择的离子均出现;同时所选择离子的丰度比与标准物质相关离子的相对丰度一致,相似度在允许偏差之内(见表 3),被确证的样品则可判定为阳性检出。

表 3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

6.3.5 定量测定

根据试样中被测样液中被测组分的含量情况,选取响应值相近的标准工作液进行分析,对于高浓度样品应适当进行系列稀释。标准工作液和样液中被测组分的响应值均应在仪器线性响应范围内。在上

述色谱条件下,参考保留时间为 2.90 min~18.70 min,外标法定量。标准溶液的多反应监测色谱图参见附录 C。

6.4 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

6.5 结果计算和表述

用色谱数据处理软件或按式(1)计算试样中每种全氟烷基化合物含量:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times f \times 1\,000}{A_{is} \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i —— 试样中全氟烷基化合物 i 含量,单位为毫克每千克 (mg/kg);

A_i —— 样液中全氟烷基化合物的峰面积;

c_i —— 标准工作液中全氟烷基化合物 i 的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V —— 样液最终定容体积,单位为毫升 (mL);

A_{is} —— 标准工作液中全氟烷基化合物 i 的峰面积;

m —— 称样量,单位为克 (g);

f —— 稀释因子。

计算结果应扣除空白值,全氟烷基化合物含量以酸根计,结果保留三位有效数字。

7 测定低限

本方法的测定低限均为 0.05 mg/kg。

8 回收率和精密度

样品中 10 种全氟烷基化合物的添加浓度及其回收率、精密度实验数据参见附录 D。

附 录 A
(规范性附录)
标准物质信息

表 A.1 标准物质 CAS 号、分子式及分子量

化合物名称	CAS 号	分子式	分子量
全氟己酸	307-24-4	$C_6HF_{11}O_2$	314.05
全氟辛酸	335-67-1	$C_8HF_{15}O_2$	414.07
全氟壬酸	375-95-1	$C_9HF_{17}O_2$	464.08
全氟癸酸	335-76-2	$C_{10}HF_{19}O_2$	514.09
全氟十一酸	2058-94-8	$C_{11}HF_{21}O_2$	564.09
全氟十二酸	307-55-1	$C_{12}HF_{23}O_2$	614.10
全氟丁烷磺酸钠	29420-49-3	$C_4F_9SO_3Na$	338.19
全氟己烷磺酸钠	82382-12-5	$C_6F_{13}SO_3Na$	422.10
全氟辛烷磺酸钠	4021-47-0	$C_8F_{17}SO_3Na$	522.11
全氟癸烷磺酸钠	—	$C_{10}F_{21}SO_3Na$	622.13

附 录 B
(资料性附录)
快速溶剂萃取仪萃取条件

快速溶剂萃取仪萃取条件:

- a) 样品池温度:80 ℃;
- b) 压力:1 500 psi;
- c) 加热时间:5 min;
- d) 静态萃取时间:5 min;
- e) 溶剂:甲醇;
- f) 冲洗体积:甲醇(60%的样品池体积);
- g) 氮气吹扫:60 s;
- h) 循环次数:1 次。

非商业性声明:附录 B 所列参数是在 ASE300 快速溶剂萃取仪和 API4000 质谱仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 C

(资料性附录)

标准溶液多反应监测(MRM)色谱图

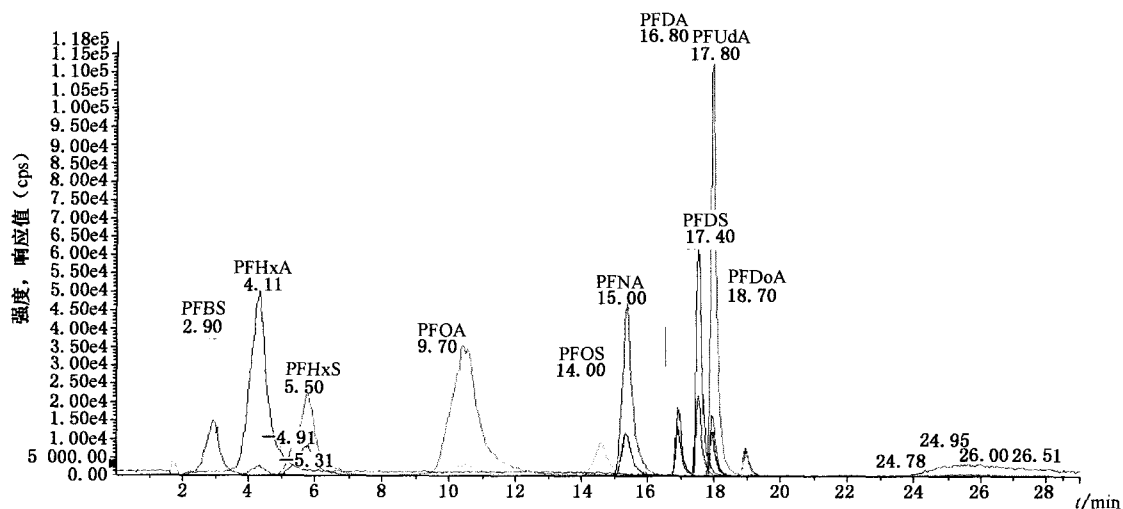


图 C.1 标准溶液多反应监测(MRM)色谱图

表 C.1 标准溶液参考保留时间

化合物名称	保留时间 min	化合物名称	保留时间 min
全氟丁烷磺酸(PFBS)	2.90	全氟壬酸(PFNA)	15.00
全氟己酸(PFHxA)	4.11	全氟癸酸(PFDA)	16.80
全氟己烷磺酸(PFHxS)	5.50	全氟癸烷磺酸(PFDS)	17.40
全氟辛酸(PFOA)	9.70	全氟十一酸(PFUdA)	17.80
全氟辛烷磺酸(PFOS)	14.00	全氟十二酸(PFDoA)	18.70

非商业性声明:附录 C 所列参数是在 ASE300 快速溶剂萃取仪和 API4000 质谱仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 D
(资料性附录)

不同添加水平回收率范围及精密度

表 D.1 不同添加水平回收率范围及精密度

全氟化合物	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	RSD %
全氟己酸	粉状化妆品	0.05	72.0~104.0	15.3
		0.10	78.8~99.5	7.4
		0.50	81.0~98.6	6.0
	乳状化妆品	0.05	70.9~102.8	13.0
		0.10	73.0~100.1	12.1
		0.50	82.9~106.2	7.2
	液态状化妆品	0.05	70.9~108.7	13.6
		0.10	70.9~98.7	10.8
		0.50	81.0~104.8	9.1
全氟辛酸	粉状化妆品	0.05	70.8~100.9	11.4
		0.10	80.9~108.8	11.2
		0.50	80.9~102.6	8.5
	乳状化妆品	0.05	70.5~109.6	15.5
		0.10	77.7~109.8	10.9
		0.50	81.2~108.9	7.6
	液态状化妆品	0.05	70.8~106.8	13.7
		0.10	70.7~104.0	13.4
		0.50	81.0~105.9	8.0
全氟壬酸	粉状化妆品	0.05	72.8~100.0	10.3
		0.10	71.9~109.7	11.6
		0.50	78.6~101.0	7.1
	乳状化妆品	0.05	72.9~104.9	11.7
		0.10	70.9~95.9	8.6
		0.50	85.7~106.2	6.3
	液态状化妆品	0.05	70.6~110.0	14.6
		0.10	80.0~96.2	6.3
		0.50	81.4~107.1	9.5

表 D.1 (续)

全氟化合物	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	RSD %
全氟癸酸	粉状化妆品	0.05	70.8~100.0	13.0
		0.10	72.0~106.0	14.2
		0.50	81.9~103.0	6.2
	乳状化妆品	0.05	71.4~103.0	12.7
		0.10	78.8~109.8	10.5
		0.50	84.9~109.2	7.5
	液态状化妆品	0.05	74.8~100.9	10.4
		0.10	78.6~96.9	7.1
		0.50	90.2~105.3	5.0
全氟十一酸	粉状化妆品	0.05	70.4~105.8	14.7
		0.10	74.9~99.5	9.0
		0.50	81.0~98.6	6.0
	乳状化妆品	0.05	72.9~109.3	14.9
		0.10	73.0~101.1	12.2
		0.50	86.3~106.2	6.0
	液态状化妆品	0.05	74.8~104.8	11.5
		0.10	75.0~104.0	14.8
		0.50	90.6~106.5	4.6
全氟十二酸	粉状化妆品	0.05	70.9~100.8	11.7
		0.10	82.6~107.9	9.1
		0.50	88.8~102.6	4.1
	乳状化妆品	0.05	70.5~103.6	14.2
		0.10	75.0~106.0	11.6
		0.50	82.0~108.3	8.0
	液态状化妆品	0.05	70.8~100.9	13.4
		0.10	70.7~104.0	14.6
		0.50	85.8~108.8	7.3
全氟丁烷磺酸钠	粉状化妆品	0.05	70.8~100.9	10.9
		0.10	71.0~108.7	12.2
		0.50	73.9~101.0	8.3
	乳状化妆品	0.05	72.0~108.0	17.8
		0.10	73.0~108.8	11.0
		0.50	85.7~106.2	6.3

表 D.1 (续)

全氟化合物	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	RSD %
全氟丁烷磺酸钠	液态状化妆品	0.05	80.0~110.0	12.6
		0.10	80.0~96.2	6.3
		0.50	90.6~107.1	4.7
全氟己烷磺酸钠	粉状化妆品	0.05	72.0~106.0	16.6
		0.10	80.9~107.9	9.2
		0.50	86.4~105.0	5.8
	乳状化妆品	0.05	70.8~109.0	12.6
		0.10	78.8~109.8	10.5
		0.50	89.0~109.2	6.5
	液态状化妆品	0.05	71.2~106.0	16.9
		0.10	73.0~96.2	6.9
		0.50	90.2~105.3	5.0
全氟辛烷磺酸钠	粉状化妆品	0.05	72.0~109.2	17.1
		0.10	79.6~99.5	7.3
		0.50	81.0~98.6	6.0
	乳状化妆品	0.05	72.5~105.3	15.3
		0.10	70.9~95.9	9.0
		0.50	85.0~105.2	6.1
	液态状化妆品	0.05	72.0~100.8	10.1
		0.10	80.0~95.9	5.6
		0.50	89.6~104.8	4.9
全氟癸烷磺酸钠	粉状化妆品	0.05	72.0~107.6	16.0
		0.10	82.6~107.9	9.1
		0.50	88.8~102.6	4.1
	乳状化妆品	0.05	71.0~105.2	14.3
		0.10	74.8~109.8	10.5
		0.50	83.0~108.9	7.6
	液态状化妆品	0.05	74.0~106.0	12.9
		0.10	71.8~96.9	8.0
		0.50	90.2~108.8	5.6